

Beschreibung

Schmelzklebmassen

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Schmelzklebmassen, enthaltend Polyolefinwachse, die mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden.

Schmelzkleber sind lösemittelfreie Klebstoffe, die auf die zu verklebenden Substrate in heißem, schmelzflüssigem Zustand aufgetragen werden und die nach
10 dem Erstarren ihre Klebewirkung entfalten. Sie werden aufgrund ihrer vielseitigen Vorteile in zunehmendem Umfang u.a. in der Verpackungs-, Möbel-, Textil- und Schuhindustrie als wirtschaftliche und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen, lösemittelbasierenden Klebstoffen eingesetzt. Bestandteile üblicher Schmelzkleber-Rezepturen sind polare oder unpolare Polymere - in der
15 Regel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere - Harze sowie Wachse.

Die polaren oder unpolaren Polymeren dienen als Gerüstsubstanz; sie sorgen für den kohäsiven Zusammenhalt der Klebmasse und tragen gleichzeitig zur Adhäsion zum Substrat bei. Der Harzzusatz verbessert die Adhäsionswirkung und
20 kann auf die verschiedenen Kleberkomponenten gegebenenfalls einen verträglichkeitsvermittelnden Effekt ausüben. Wachse werden zur Modifizierung eingesetzt, können aber bei entsprechender Eignung auch als Gerüstsubstanz dienen. Sie regulieren wichtige physikalische Eigenschaften der Klebmassen wie etwa Härte, Schmelzviskosität und Erweichungspunkt und beeinflussen in ihrer
25 Wirkung auf offene Zeit, Adhäsion, Kohäsion etc. entscheidend das anwendungstechnische Verhalten.

Als Wachse werden bisher makro- und mikrokristalline Paraffinwachse, Fischer-Tropsch-Wachse sowie Polyolefinwachse eingesetzt.

30

Polyolefinwachse können durch thermischen Abbau verzweigter hochpolymerer Polyolefin-Kunststoffe oder durch direkte Polymerisation von Olefinen hergestellt werden. Als Polymerisationsverfahren kommen beispielsweise

Hochdrucktechnologien in Frage, wobei die Olefine, in der Regel Ethylen, bei hohen Drucken und Temperaturen radikalisch zu verzweigten Wachsen umgesetzt werden, daneben Niederdruck- bzw. Zieglerverfahren, bei denen Ethylen und/oder höhere 1-Olefine mit Hilfe metallorganischer Katalysatoren bei vergleichsweise
5 geringen Drucken und Temperaturen polymerisiert werden.

Als Variante des Niederdruckverfahrens ist in neuerer Zeit eine Arbeitsweise bekanntgeworden, bei der als metallorganische Katalysatoren Metallocenverbindungen Verwendung finden. Letztere enthalten Titan-, Zirkonium-
10 oder Hafniumatome als aktive Spezies und werden in der Regel in Kombination mit Cokatalysatoren, z.B. Organoaluminium- oder Borverbindungen, bevorzugt Aluminoxanverbindungen, eingesetzt. Die Polymerisation erfolgt bei Bedarf in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler. Metallocenverfahren zeichnen sich dadurch aus, dass im Vergleich zur älteren Ziegler-technologie Wachse mit
15 engerer Molmassenverteilung, gleichmäßigerem Comonomereinbau, niedrigeren Schmelzpunkten und höheren Katalysatorausbeuten erhalten werden können.

Überraschend wurde nun gefunden, dass sich mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellte Polyolefinwachse in besonders vorteilhafter
20 Weise als Rezepturkomponente für Schmelzkleber eignen. Insbesondere ergab sich, dass Metallocenwachse enthaltende Schmelzkleber überragende Eigenschaften in Bezug auf die Klebekraft (Adhäsion zum Substrat) und die Kälteflexibilität aufweisen.

25 Gegenstand der Anmeldung sind daher Schmelzklebmassen, enthaltend Polyolefinwachse, wobei die Polyolefinwachse mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden und einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 80 und 165°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder
30 Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s aufweisen.

Bevorzugt weisen die Polyolefinwachse einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 160°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei

einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 30000 mPa.s auf.

Hierbei wurden die Schmelzviskositäten nach DIN 53019 mit einem

- 5 Rotationsviskosimeter, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2, die Erweichungspunkte/Ring Kugel nach DIN EN 1427 bestimmt.

Die Schmelzviskosität nach DIN 53019 wird wie folgt bestimmt:

- Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem Ringspalt zwischen zwei
10 koaxialen Zylindern, von denen der eine mit konstanter Drehzahl rotiert (Rotor), der andere ruht (Stator). Ermittelt werden die Drehzahl und das Drehmoment, das nötig ist, um den Reibungswiderstand der Flüssigkeit im Ringspalt zu überwinden. Aus den geometrischen Abmessungen des Systems sowie den ermittelten Drehmoment- und Drehzahlwerten lassen sich die in der Flüssigkeit herrschende
15 Schubspannung und das Geschwindigkeitsgefälle berechnen.

- Die vorgenannte Norm beschreibt durch Festlegung bestimmter Geometrieverhältnisse ein Standardfließbild zur Messung des Fließverhaltens von newtonschen und nicht-newtonschen Flüssigkeiten in Rotationsviskosimetern mit
20 koaxialen Zylindern.

- Der Tropfpunkt charakterisiert die Schmelzbarkalt von festen Fetten, Schmierstoffen, Bitumina, usw. Als Tropfpunkt gilt der Temperaturpunkt, bei dem die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers - bzw. auf daran befestigte
25 Nippel von Tropfpunkt-Bestimmungsgeräten (z.B. nach Ubbelohde) - aufgebrachte Prüfmasse unter ihrem Eigengewicht abtropft.

Nach DIN 51801/2 wird die mit einem Impfpunktgerät nach Ubbelohde folgendermaßen ausgeführt:

- 30 Auf den unteren Teil eines Thermometers ist eine zylindrische Hülse aus Metall gekittet, auf die eine zweite Metallhülse aufgeschraubt werden kann. Diese zweite Metallhülse hat seitlich eine kleine Öffnung zum Druckausgleich und im unteren Teil drei Sperrstifte, die vom unteren Rand der Hülse 7,5 mm entfernt sind. In die

Hülse passt ein zylindrischer, nach unten sich verjüngender Nippel aus einer Kupfer-Zink-Legierung (Messing) mit einem Kupfergehalt zwischen 58 und 63 Gew.-%.

Der obere Teil der Metallhülse muss so auf das Thermometer gekittet sein, dass
5 bei fest aufgeschraubtem Unterteil der Unterrand des Thermometergefäßes mit dem Unterrand der Metallhülse abschneidet. Die Sperrstifte in der Metallhülse gestatten, den Nippel so in die Hülse einzuführen, dass das Thermometergefäß überall gleich weit von den Wandungen des Nippels entfernt ist.

Die vorbereitete Probe wird in gießbarem Zustand in den auf der Platte stehenden
10 Nippel so eingefüllt, dass ein Überschuss entsteht.

Der Nippel wird bei einer Temperatur, die ein Aufschieben eben noch ermöglicht, vorsichtig so auf die Halterung am Thermometer geschoben, dass das Thermometergefäß die Nippelwand nicht berührt.

Das Thermometer mit dem Nippel wird durch einen in der Mitte durchbohrten und
15 an einer Seite eingekerbten Stopfen in der Mitte des Reagenzglas-Boden befestigt. Der Abstand zwischen Unterkante Nippel und Reagenzglas-Boden soll 25 mm betragen. Das Reagenzglas wird bis zu zwei Drittel seiner Länge lotrecht in den Becher gehängt. Der Becher enthält Eiswasser als Badflüssigkeit. Dann wird das Tropfpunktgerät so erwärmt, dass von etwa 10°C unter dem erwarteten Tropfpunkt
20 an die Temperatur gleichmäßig um 1°C je Minute steigt.

Bei zunehmender Temperatur erweicht die Probe allmählich. Man beobachtet, bei welcher Temperatur das aus dem Nippel ausfließende Bindemittel den Boden des Reagenzglas-Bodens erreicht hat.

25 Der Erweichungspunkt Ring/Kugel nach DIN EN 1427 wird folgendermaßen bestimmt:

Zwei in geschulterte Ringe aus Kupfer-Zink-Legierung gegossene Bitumenschichten werden mit kontrollierter Temperaturänderung in einem Flüssigkeitsbad erwärmt. Jede Schicht trägt eine Stahlkugel. Der

30 Erweichungspunkt wird als arithmetischer Mittelwert der Temperaturen angegeben, bei denen die beiden Bitumenschichten soweit erweicht sind, dass die vom Bitumen eingeschlossenen Kugeln die Messstrecke von $(25,0 \pm 0,4)$ mm zurückgelegt haben.

Der Erweichungspunkt ist somit die Temperatur, bei der das Material unter Norm-Prüfbedingungen eine bestimmte Konsistenz erreicht.

Bevorzugt weisen die Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol auf.

Das Molmassengewichtsmittel M_w , das Molmassenzahlenmittel M_n und der resultierende Quotient M_w/M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie bei 135°C in 1,2-Dichlorbenzol ermittelt.

Bevorzugt enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-% Ethylen und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen und mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.

In einer anderen Ausführungsform enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse Propylenhomopolymerwachse mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die Schmelzklebmassen als Polyolefinwachse Ethylenhomopolymerwachse.

Die Schmelzklebmassen können als Polyolefinwachse auch Copolymerwachse aus Ethylen und 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 3 bis 20 C-Atomen enthalten.

Die in den Schmelzklebmassen eingesetzten Olefin-Homo- und Copolymerwachse können polar modifiziert sein.

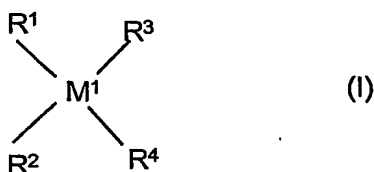
Die Schmelzklebemassen können zusätzlich Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.

Als Polyolefinwachse kommen Homopolymerisate des Ethylens oder höherer 1-Olefine oder deren Copolymerisate untereinander in Frage. Als 1-Olefine

- 5 werden lineare oder verzweigte Olefine mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, eingesetzt. Diese Olefine können eine mit der olefinischen Doppelbindung in Konjugation stehende aromatische Substitution aufweisen. Beispiele hierfür sind Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Octadecen sowie Styrol. Bevorzugt sind Homopolymerisate des Ethylens oder Propens oder deren
- 10 Copolymerisate untereinander. Die Copolymeren bestehen zu 70 bis 99,9, bevorzugt zu 80 bis 99 Gew.-% aus einer Olefinart.

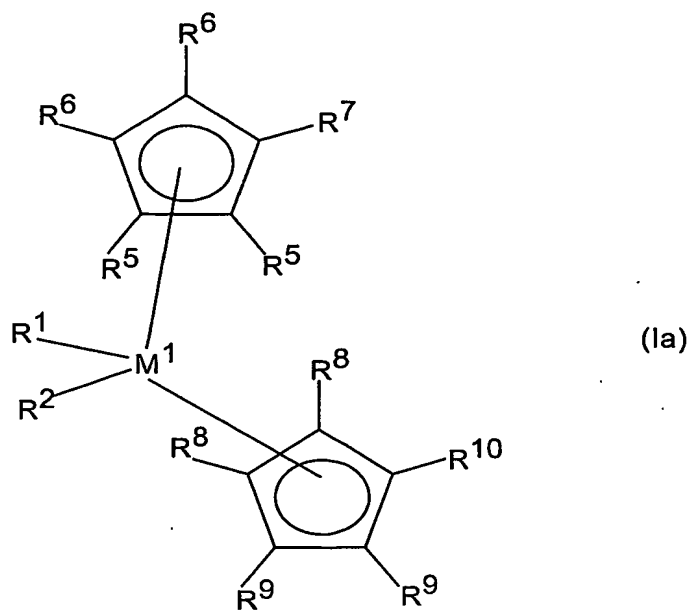
- Geeignet sind Olefin-Homo- und Copolymerwachse mit einer gewichtsmittleren Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol, bevorzugt zwischen 2000 und
- 15 20000 g/mol, einer zahlenmittleren Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol, bevorzugt zwischen 1000 und 10000 g/mol, einem Tropf- bzw. Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 165°C, bevorzugt zwischen 100 und 160°C und einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s, bevorzugt zwischen 100 und
- 20 20000 mPa.s.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polyolefinwachse werden Metallocenverbindungen der Formel I eingesetzt.



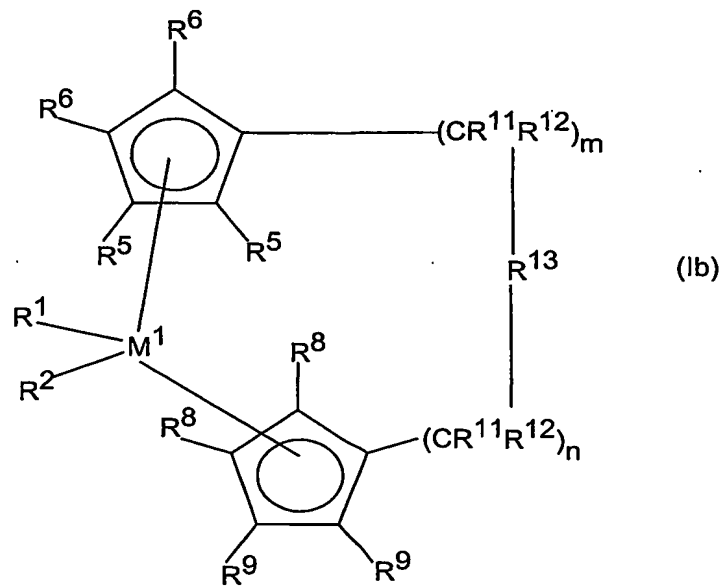
25

Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel Ia,

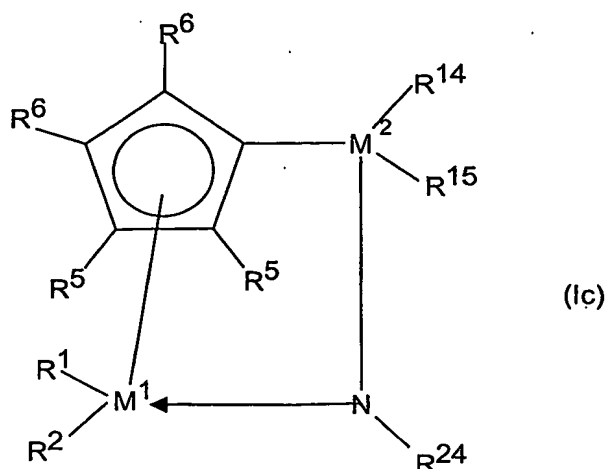


der Formel Ib

5



und der Formel Ic



In den Formeln I, Ia und Ib ist M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob,
 5 Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkonium, Hafnium.

R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe,
 10 eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} -, vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogen-, vorzugsweise Chloratom.

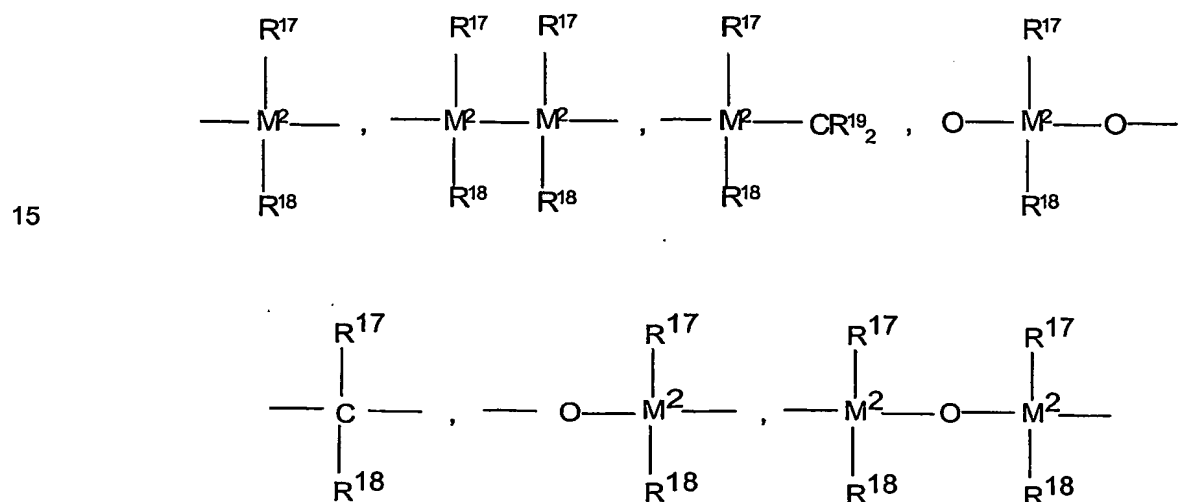
R^3 und R^4 sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R^3 und R^4 Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können.
 20 Außerdem kann einer der Reste R^3 und R^4 ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R^{24} die Bedeutung von R^{17} hat und vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl ist.

R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 und R^{10} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylgruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe,

 5 einen $-NR^{16}_2$ -, $-SR^{16}$ -, $-OSiR^{16}_3$ -, $-SiR^{16}_3$ - oder $-PR^{16}_2$ -Rest, worin R^{16} eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe oder C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist oder je zwei benachbarte Reste R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 oder R^{10} bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders

 10 bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl.

R^{13} ist



20 $=BR^{17}, =AlR^{17}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO_2, =NR^{17}, =CO, =PR^{17}$ oder $=P(O)R^{17}$, wobei R^{17}, R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1-C_{30} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl-, insbesondere Methylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkyl-, vorzugsweise CF_3 -Gruppe, eine C_6-C_{10} -Fluoraryl-,

 25 vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkoxy-, insbesondere

Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀, vorzugsweise C₇-C₁₀-Aralkylgruppe, eine C₈-C₄₀, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ bilden jeweils zusammen mit den sie
5 verbindenden Atomen einen Ring.

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium. R¹³ ist vorzugsweise =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷.

10

R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und haben die für R¹⁷ genannte Bedeutung. m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

15 R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Beispiele für geeignete Metallocene sind:

Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
20 Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1-n-butyl-3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
25 Bis(2-methyl-4,6-di-i.propyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(4-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(5-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
30 Bis(alkylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

- Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
5 Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,
Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,
Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
10 Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
15 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
20 Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
25 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Indenyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid,
Isopropyliden(1-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
30 Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Phenylmethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.

Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der Formel I sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane oder auch aluminiumfreie Systeme wie $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ oder BR^{21}_3 . In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die Reste R^{20} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl oder zwei Reste R^{20} bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R^{21} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann. Insbesondere steht R^{20} für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R^{21} für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly.

Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponente erforderlich, um einen Schutz von polaren Katalysator-Giften aufrechtzuerhalten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindung wie z.B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen geeignet.

Je nach Verfahren können auch geträgerte Einzentren-Katalysatoren zur Verwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen die Restgehalte von Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmelzklebermassen können Polyolefin-Metallocenwachse in unveränderter oder in polar modifizierter Form eingesetzt werden. Polar modifizierte Wachse werden in bekannter Weise aus unpolaren Rohstoffen durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen, beispielsweise Luft, oder durch Pfropfreaktion mit polaren Monomeren, beispielsweise Maleinsäure oder deren Derivaten erhalten. Die polare Modifizierung von Metallocen-Polyolefinwachsen durch Oxidation mit Luft ist beispielsweise in EP 0 890 583 A1, die Modifizierung durch Pfropfung beispielsweise in US-A-5,998,547 beschrieben.

Die Polyolefinwachse sind im Schmelzkleber mit einem Gewichtsanteil zwischen 0,1 und 100 % enthalten. Weitere mögliche Bestandteile sind, als

Gerüstsubstanzen, unpolare oder polare Polymere wie z.B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, ataktische Poly- α -Olefine (APAO), Polyisobutylen, Styrol-Butadien-Styrol-Blockpolymere oder Styrol-Isopren-Styrol-Blockpolymere, für besonders hoch beanspruchte Verklebungen auch Polyamide oder Polyester. Als

- 5 Harzkomponenten können z.B. Kolophoniumharze und deren Derivate oder Kohlenwasserstoffharze enthalten sein. Die Schmelzklebmassen können zusätzlich Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.

10 Beispiele

Das Molmassengewichtsmittel M_w , das Molmassenzahlenmittel M_n und der resultierende Quotient M_w/M_n wurden durch Gelpermeationschromatographie bei 135°C in 1,2-Dichlorbenzol ermittelt. Die Schmelzviskositäten wurden nach

- 15 DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2, die Erweichungspunkte/Ring Kugel nach DIN EN 1427 bestimmt. Die Säurezahlen – im Falle von polar modifizierten Wachsen – wurden nach DIN 53402 bestimmt.

Die Verfahren nach DIN 53402 dienen zur Bestimmung der Säurezahl von

- 20 Harzen, Ölen, Fetten, Fettsäuren und anderen technischen organischen Stoffen und Stoffgemischen. Die Säurezahl gibt dabei diejenige Menge Kaliumhydroxid in mg an, die unter den festgelegten Bedingungen erforderlich ist um 1 g der zu untersuchenden Probe zu neutralisieren.

25 Durchführung:

Die Probe wird auf 0,001 g in das Titriergefäß eingewogen und in 50 ml Lösemittelgemisch gelöst. Die Lösung wird gegebenenfalls auf Raumtemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit alkoholischer KOH rasch titriert, bis die auftretende Rotfärbung mindestens 10 s

30 besteht.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, in Tabelle 1 aufgeführten Metallocen-Polyolefinwachse wurden nach dem in EP-A-0 571 882 angegebenen Verfahren

hergestellt. Sie weisen alle eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol auf.

5 Tabelle 1: Eingesetzte Polyolefinwachse

	Produkttyp	Polymerisations- katalysator bzw. Verfahren	Tropfpunkt °C	Säurezahl mg KOH/g	Viskosität mPa.s
Beispiel 1	Ethylen- Homopolymerwachs	Metallocen	125	-	60/140°C
Beispiel 2	Ethylen-/Propylen- Copolymerwachs	Metallocen	116	-	680/140°C
Beispiel 3	Propylen-Ethylen- Copolymerwachs	Metallocen	120	-	460/140°C
Beispiel 4	Oxidiertes Ethylen- Propylen- Copolymerwachs*	Metallocen	105	18	250/120°C
Beispiel 5	MSA-Pfropfprodukt aus Metallocen-Ethylen- Homopolymer aus Beispiel 1	-	121	11	110/140°C
Vergleichs- beispiel 1	Ethylen- Homopolymerwachs	Ziegler	125	-	200/140°C
Vergleichs- beispiel 2	Ethylen-/Propylen- Copolymerwachs	Ziegler	118	-	600/140°C
Vergleichs- beispiel 3	Propylen- Homopolymerwachs	Ziegler	158	-	710/170°C
Vergleichs- beispiel 4	Oxidiertes Ethylen- Propylen- Copolymerwachs**	Ziegler	108	18	250/120°C
Vergleichs- beispiel 5	MSA-Pfropfprodukt aus Ziegler-Ethylen- Homopolymerwachs aus Vergleichsbeispiel 1	-	122	9	610/140°C

*Mittels Luft oxidiertes Wachs aus Beispiel 2

**Mittels Luft oxidiertes Wachs aus Vergleich 2

Anwendungstechnische Prüfergebnisse

Unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Wachse wurden Schmelzklebermassen hergestellt. Hierzu wurden Mischungen aus

- 5 47,5 g [®]Elvax 220 (DuPont) (Schmelzviskosität 230 000 mPa.s/140°C),
47,3 g [®]Resin 835 A (Abieta Chemie GmbH) und
5,0 g des jeweiligen Prüfwachses sowie
0,4 g [®]Hostanox O 10 (Clariant GmbH)

in einem Becherglas aufgeschmolzen und eine Stunde bei 180°C gerührt.

10

Mit den Mischungen wurden gemäss DIN 53281 Aluminiumfolien beschichtet und verklebt. Die Klebkraft wurde entsprechend DIN 53282 (Winkelschälversuch) bestimmt.

- 15 Die DIN 53282 legt die Vorbehandlung im Klebflächen von Proben aus Aluminiumlegierungen fest, der für die vergleichende Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen verwendet werden.

Die Klebeflächenvorbehandlung umfasst das Reinigen, Entfetten, chemische Behandeln, Spülen und Isolieren der Klebeflächen vor dem Klebstoffauftrag.

- 20 Die Klebeflächen müssen mit organischen Lösungsmitteln (Dampfbad oder Tauchbad) oder mit anorganischen Entfettungsmitteln (in einem Kalt-, Warm- oder Elektrolysebad, beispielsweise mit gepufferter alkalischer Lösung) entfettet werden.

Es soll möglichst sofort nach dem Vorbehandeln der Klebflächen geklebt werden.

- 25 Das Kleben wird in Vorrichtungen durchgeführt, die das Einhalten der vorgeschriebenen Abbindebedingungen (Temperatur, Anpressdruck, Zeit) sicherstellen. Die Temperatur muss in oder an der Klebeschicht gemessen werden. Der Anpressdruck auf die Klebefläche muss gleichmäßig verteilt sein, er kann mechanisch, hydraulisch oder mit Vakuum im Autoklaven aufgebracht
30 werden.

Der Winkelschälversuch nach DIN 53282 dient zum Ermitteln des Widerstands von Metallklebungen gegen abschälende Kräfte. Der Versuch wird vorwiegend

zum vergleichenden Beurteilen von Klebstoffen und Klebungen sowie zum Überwachen der Klebflächenvorbehandlungen eingesetzt. Hierzu wird die T-förmige abgewinkelte geklebte Probe an ihren nicht geklebten Schenkeln durch

5 Klebschicht reißt und beide Probehälften voneinander getrennt sind. Die dazu erforderliche Kraft wird bei gleichzeitiger Messung der Längenänderung zwischen den Einspannköpfen in einem Schälldiagramm registriert.

Zur Bestimmung der Kälteflexibilität wurden 250 x 10 mm große Prüfkörper hergestellt und über einen Dorn gebogen. Die Temperatur wurde in Schritten von
10 1° beginnend bei 0°C erniedrigt. Als Messgröße diente diejenige Temperatur, bei der der Prüfkörper bricht.

Tabelle 2: Eigenschaften der Rezepturmischungen/anwendungstechnische Ergebnisse

Eingesetztes Wachs	Erweichungs- punkt R/K °C	Viskosität bei 180°C mPa.s	Klebkraft N/mm	Kälteflexibilität °C
Beispiel 1	91	1700	0,8	-5
Vergleichsbeispiel 1	82	3200	0,3	0
Beispiel 2	87	3300	1,2	-10
Vergleichsbeispiel 2	87	3500	0,8	0
Beispiel 3	73	3400	1,4	-15
Vergleichsbeispiel 3	101	5050	1,2	-5
Beispiel 4	84	2200	1,3	-10
Vergleichsbeispiel 4	85	2800	1,1	-10
Beispiel 5	76	4400	1,8	-20
Vergleichsbeispiel 5	78	5000	1,7	-10

Die mit Metallocenwachs hergestellten Rezepturen weisen gegenüber den Vergleichsbeispielen generell höhere Klebkräfte und überwiegend bessere
20 Kälteflexibilitäten auf.

Patentansprüche

1. Schmelzklebmassen, enthaltend zwischen 0,1 und 100 Gew.-% Polyolefinwachse, wobei die Polyolefinwachse mit Hilfe von
5 Metalloccenkatalysatoren hergestellt wurden und einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 80 und 165°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 40000 mPa.s aufweisen.
- 10 2. Schmelzklebmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinwachse einen Tropf- oder Erweichungspunkt Ring/Kugel zwischen 90 und 160°C und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- oder Erweichungspunktes, von maximal 30000 mPa.s aufweisen.
- 15 3. Schmelzklebmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 30000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 20000 g/mol aufweisen.
- 20 4. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 30 Gew.-% Ethylen und/oder 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen und mit einer
25 Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.
- 30 5. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Propylenhomopolymerwachse mit einer Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur 10°C oberhalb des Tropf- bzw. Erweichungspunktes, zwischen 100 und 30000 mPa.s.

6. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Ethylenhomopolymerwachse.

7. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Polyolefinwachse Copolymerwachse aus Ethylen und 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 3 bis 20 C-Atomen.

8. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Olefin-Homo- und Copolymerwachse polar modifiziert sind.

9. Schmelzklebmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Füllstoffe oder Hilfsstoffe wie Weichmacher, Pigmente und Antioxidantien enthalten.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J123/10 C09J123/04 C09J123/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 998 547 A (HOHNER GERD) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application the whole document	1-9
X	US 5 081 322 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 14 January 1992 (1992-01-14) the whole document	1-9
X	US 6 211 303 B1 (HOHNER GERD) 3 April 2001 (2001-04-03) the whole document	1-9
P, X	US 2004/052952 A1 (VEY MARLIES ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) the whole document	1-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2004

Date of mailing of the international search report

02/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippert, S

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5998547	A	07-12-1999	DE 19648895 A1	28-05-1998
			AT 192459 T	15-05-2000
			AU 5552798 A	22-06-1998
			CN 1238786 A , B	15-12-1999
			DE 59701608 D1	08-06-2000
			WO 9823652 A1	04-06-1998
			EP 0941257 A1	15-09-1999
			ES 2147677 T3	16-09-2000
			JP 2001504542 T	03-04-2001
			ZA 9710582 A	26-05-1998
US 5081322	A	14-01-1992	DE 3904468 A1	16-08-1990
			AU 623491 B2	14-05-1992
			AU 4939790 A	23-08-1990
			CA 2010064 A1	15-08-1990
			DE 59001092 D1	06-05-1993
			EP 0384264 A1	29-08-1990
			ES 2041059 T3	01-11-1993
			JP 3086469 B2	11-09-2000
			JP 3197516 A	28-08-1991
			ZA 9001114 A	31-10-1990
US 6211303	B1	03-04-2001	DE 19810890 A1	14-01-1999
			DE 59810001 D1	04-12-2003
			EP 0890583 A1	13-01-1999
			ES 2209008 T3	16-06-2004
			JP 11080252 A	26-03-1999
US 2004052952	A1	18-03-2004	DE 10228622 A1	15-01-2004
			EP 1375731 A2	02-01-2004
			JP 2004052210 A	19-02-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J123/10 C09J123/04 C09J123/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 998 547 A (HOHNER GERD) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	US 5 081 322 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 14. Januar 1992 (1992-01-14) das ganze Dokument	1-9
X	US 6 211 303 B1 (HOHNER GERD) 3. April 2001 (2001-04-03) das ganze Dokument	1-9
P, X	US 2004/052952 A1 (VEY MARLIES ET AL) 18. März 2004 (2004-03-18) das ganze Dokument	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lippert, S

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5998547	A	07-12-1999	DE 19648895 A1	28-05-1998
			AT 192459 T	15-05-2000
			AU 5552798 A	22-06-1998
			CN 1238786 A ,B	15-12-1999
			DE 59701608 D1	08-06-2000
			WO 9823652 A1	04-06-1998
			EP 0941257 A1	15-09-1999
			ES 2147677 T3	16-09-2000
			JP 2001504542 T	03-04-2001
			ZA 9710582 A	26-05-1998
US 5081322	A	14-01-1992	DE 3904468 A1	16-08-1990
			AU 623491 B2	14-05-1992
			AU 4939790 A	23-08-1990
			CA 2010064 A1	15-08-1990
			DE 59001092 D1	06-05-1993
			EP 0384264 A1	29-08-1990
			ES 2041059 T3	01-11-1993
			JP 3086469 B2	11-09-2000
			JP 3197516 A	28-08-1991
			ZA 9001114 A	31-10-1990
US 6211303	B1	03-04-2001	DE 19810890 A1	14-01-1999
			DE 59810001 D1	04-12-2003
			EP 0890583 A1	13-01-1999
			ES 2209008 T3	16-06-2004
			JP 11080252 A	26-03-1999
US 2004052952	A1	18-03-2004	DE 10228622 A1	15-01-2004
			EP 1375731 A2	02-01-2004
			JP 2004052210 A	19-02-2004